

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-190831

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 D 53/34

識別記号  
1 3 5 Z  
1 2 5 E

庁内整理番号  
7158-4D  
7158-4D  
6958-4H

⑬ 公開 平成4年(1992)7月9日

C 10 L 3/00 A※  
審査請求 未請求 請求項の数 28 (全17頁)

⑭ 発明の名称 炭酸ガス再資源化リサイクルシステム

⑰ 特 願 平2-318443

⑱ 出 願 平2(1990)11月22日

⑲ 発 明 者 森 利 克 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑲ 発 明 者 山 下 寿 生 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑲ 発 明 者 宮 寺 博 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑲ 発 明 者 黒 田 修 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内  
⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
⑲ 代 理 人 弁理士 富田 和子  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

炭酸ガス再資源化リサイクルシステム

2. 特許請求の範囲

- 炭酸ガスおよび硫酸化合物ガスを含む排ガスを、アルカリ土類元素化合物を含む吸収剤と接触させて、該排ガス中に含まれる炭酸ガスおよび硫酸化合物ガスを、アルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の硫酸塩として回収することを特徴とする排ガス処理方法。
- 炭酸塩および硫酸塩の回収に際し、両者のうち少なくとも一方が固体で存在し得るPHとなるように、吸収剤の供給量を調節する。請求項1記載の排ガス処理方法。
- アルカリ土類元素の炭酸塩を硫酸塩と分離し、得られた炭酸塩を、炭酸ガスとアルカリ土類元素化合物とに分解して、炭酸ガスを回収すると共に、アルカリ土類元素化合物を上記吸収剤に再生する請求項2記載の排ガス処理方法。
- 得られた炭酸ガスを、水素で還元して、構成

要素中に水素を少なくとも含む炭化物を生成して再資源化することを特徴とする請求項3記載の炭酸ガス再資源化方法。

- 得られた炭化物を燃料として再利用する請求項4記載の炭酸ガス再資源化方法。
- 炭酸塩が重炭酸塩である、請求項1、2もしくは3記載の排ガス処理方法。または、請求項4もしくは5記載の炭酸ガス再資源化方法。
- 吸収剤として、カルシウム化合物を用いる、請求項1、2、3もしくは6記載の排ガス処理方法。または、請求項4、5もしくは6記載の炭酸ガス再資源化方法。
- カルシウム化合物が、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウムのうちの少なくとも1種である請求項7記載の排ガス処理方法。または、請求項7記載の炭酸ガス再資源化方法。
- 吸収剤として炭酸カルシウムを用い、該炭酸カルシウムは、排ガス中の硫酸化合物を硫酸カルシウムに転換すると共に、炭酸ガスを重炭酸カルシウムに転換するに必要な化学量論量に

ほぼ等しい量が供給され、亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムの混合スラリーを得る、請求項2記載の排ガス処理方法。

10. 亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムの混合スラリーのPHが8から10である、請求項9記載の排ガス処理方法。

11. 吸収剤として水酸化カルシウムを用い、該水酸化カルシウムは、排ガス中の硫黄酸化物を亜硫酸カルシウムに転換すると共に、炭酸ガスを炭酸カルシウムに転換するに必要な化学量論量にほぼ等しい量が供給され、亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムの混合スラリーを得る、請求項2記載の排ガス処理方法。

12. 亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムの混合スラリーのPHが10.5以上である、請求項11記載の排ガス処理方法。

13. 亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムの混合スラリーから、亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムとを分離し、亜硫酸カルシウムは酸化して石膏とし、重炭酸カルシウムは、炭酸ガスと炭

酸カルシウムに熱分解して、炭酸カルシウムを吸収剤として利用する、請求項9または10記載の排ガス処理方法。

14. 亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムの混合スラリーから、亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムとを分離し、亜硫酸カルシウムは酸化して石膏とし、炭酸カルシウムは、酸化カルシウムと炭酸ガスに分解し、酸化カルシウムは、水和させて水酸化カルシウムを得、これを吸収剤として利用する、請求項11または12記載の排ガス処理方法。

15. 亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムの混合スラリーを酸化して、石膏と炭酸カルシウムのスラリーとし、石膏と炭酸カルシウムとを分離し、さらに、炭酸カルシウムは、酸化カルシウムと炭酸ガスに分解し、酸化カルシウムは、水和させて水酸化カルシウムを得、これを吸収剤として利用する、請求項11または12記載の排ガス処理方法。

16. 炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを排ガスを、

アルカリ土類元素化合物を含む吸収剤と接触させて、該排ガス中に含まれる炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを、アルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩として回収する手段と、該回収する手段に、吸収剤を供給する吸収剤供給手段と、回収されるアルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩のうち、アルカリ土類元素の炭酸塩を炭酸ガスとアルカリ土類元素化合物に分解する手段と、分解して得られる炭酸ガスを水素で還元して、構成要素中に水素を少なくとも含む炭化物を生成して再資源化する手段とを備えることを特徴とする炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。

17. 上記炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを回収する手段は、少なくとも1の吸収塔を有し、炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを共通の吸収塔で回収するものである、請求項16記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。

18. アルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩とを分離する手段を備える、請求

項17記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。

19. 上記吸収剤供給手段は、上記分解して得られるアルカリ土類元素化合物を、吸収剤として再利用するものである、請求項16、17または18記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。

20. 化石燃料を燃焼し、その燃焼排ガスが上記吸収塔に送られるボイラを備え、該ボイラは、上記再資源化する手段により生成される炭化物を、燃料の一部として利用する、請求項16、17、18または19記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。

21. 上記吸収剤供給手段は、上記吸収塔のアルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩の排出口におけるPHを測定する装置と、この測定値に応じて、吸収剤の供給量を制御する投入制御装置とを有する、請求項請求項16、17、18、19または20記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。

22. 吸収剤供給手段は、炭酸塩および亜硫酸塩の回収に際し、両者のうち少なくとも一方が固体で存在し得るPHとなるように、吸収剤の供給量を調節する、請求項21記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。
23. 吸収剤供給手段は、吸収剤として炭酸カルシウムを投入し、投入制御装置は、亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムの混合スラリーのPHが8から10の範囲となるように制御するものである請求項21記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。
24. 吸収剤供給手段は、吸収剤として水酸化カルシウムを投入し、投入制御装置は、亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムの混合スラリーのPHが10.5以上となるように制御するものである請求項21記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。
25. 水素発生源として、水電解装置を備え、その電解電力の電源として、太陽電池を備える請求項16記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。

炭酸ガスを再資源化してリサイクルすることにより、炭酸ガスの大気への放出量を削減して地球温暖化問題の解決に貢献するためのシステムに関する。

#### [従来の技術]

最近、炭酸ガスによる地球の温暖化は世界的な問題となっており、各国が協力して解決策を見出そうとしている。それらの解決策を大別すると、(1)省エネルギー化の推進、(2)新エネルギーの開発と導入、(3)炭酸ガスの固定再資源化などが挙げられる。本発明は、(3)の固定再資源化に関する。

固定再資源化に当たっては、化石燃料排ガスとして排出された炭酸ガスを分離濃縮し、しかる後に、メタン、メタノール等の有効物に還元して、再資源化する方法等が考えられる。

#### [発明が解決しようとする課題]

炭酸ガスの分離濃縮には、モノエタノールアミン、炭酸カリウムなどのアルカリ性溶液で炭酸ガスを吸収し、その後、溶液を加熱して、炭酸ガス

テム。

26. 昼間は、太陽電池の出力を用い、夜間は、火力発電所の余剰電力を用いる、請求項25記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステムの運転方法。
27. 上記炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを回収する手段は、炭酸ガス回収用の吸収塔と、硫黄酸化物ガス回収用の吸収塔とを独立に備える、請求項16記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。
28. 上記炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを回収する手段は、少なくとも1の吸収塔を備え、該吸収塔は、アルカリ土類元素の炭酸塩をその中間から取り出し、アルカリ土類元素の亜硫酸塩をその底部から取り出す構成を有する、請求項16記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。
3. 発明の詳細な説明
- [産業上の利用分野]
- 本発明は、燃焼排ガス等の排ガス中に含まれる

を脱離させる方法が提案されている。しかし、モノエタノールアミンが分解し易く、また、加熱用熱エネルギーが大きいため、ユーティリティが増大し、かつ、分解生成物による悪臭問題の発生や、次工程の炭酸ガス還元工程に影響を及ぼす可能性がある。また、これらの吸収剤は、いずれも腐食性強い欠点もある。さらに、炭酸ガス中に亜硫酸ガス等の酸性ガスが含まれている場合、これらは吸収剤と強く結び付き、容易に炭酸ガスを分離回収できない。従って、吸収剤の能力は速やかに低下する。従って、この場合には、この従来方法は適用できない。

一方、炭酸ガスの分離濃縮には、ゼオライトなどの吸着剤を用いる方法が提案されている。この方法では、炭酸ガスの吸着が燃焼排ガス中に共存する酸素、水蒸気によって阻害される。また、吸着反応は、低温ほど望ましいが、排ガスの温度は一般に100℃以上である。従って、吸着塔が大きなものとなる欠点がある。さらに、炭酸ガス中に亜硫酸ガス等の酸性ガスが含まれている場合、

これらは吸着剤と強く結合し、炭酸ガス吸着能を次第に低減することとなる。従ってこの場合にも、この従来方法は、適用できない。

さらに、炭酸ガスの還元においては、炭酸ガスが安定なために、大きなエネルギーを必要とし、これに太陽光エネルギーを利用する試みがいくつかなされている。しかし、例えば、光触媒の存在下で炭酸ガスを水で還元して、メタノール、メタンなどに変換する方式のエネルギーの利用率は0.1%程度と小さい。エネルギー変換効率が低い原因として、(1)光触媒は、波長420nm以下の光のみを吸収するので、可視および赤外領域の光は利用されない、(2)炭酸ガスと水素の還元反応を促進する実用的な触媒が開発されていない、などが挙げられる。

なお、この種の技術に関連する公知技術としては、例えば、吸収液による炭酸ガスの分離濃縮技術に関して、特開昭54-69586号、特開昭59-169920号、特開昭59-10330号公報等がある。

を特徴とする排ガス処理方法が提供される。

排ガスとしては、例えば、火力発電所等における化石燃料の燃焼排ガスがある。化石燃料等は、その構成成分中に、炭素および硫黄を含むので、その燃焼排ガス中には、炭酸ガスおよび亜硫酸ガス等の硫黄酸化物が含まれる。

炭酸塩および亜硫酸塩の回収に際し、両者のうち少なくとも一方が固体で存在し得るpHとなるように、吸収剤の供給量を調節することが好ましい。

アルカリ土類元素の炭酸塩は、亜硫酸塩と分離し、得られた炭酸塩を、炭酸ガスとアルカリ土類元素化合物とに分解して、炭酸ガスを回収すると共に、アルカリ土類元素化合物を上記吸収剤に再生することができる。

また、他の態様によれば、上記態様によって得られた炭酸ガスを、水素で還元して、構成要素中に水素を少なくとも含む炭化物を生成して再資源化することを経験とする炭酸ガス再資源化方法が提供される。ここで得られた炭化物は、燃料とし

本発明は、従来技術におけるこれらの欠点に鑑みてなされたものである。

本発明の第1の目的は、火力発電所等の化石燃料燃焼設備などから排出される炭酸ガスを分離濃縮し、さらには、メタン、メタノール等に還元し、燃料としてリサイクルすることにより、化石燃料燃焼設備から炭酸ガス排出量を削減する効果的な方法およびシステムを提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、特に、炭酸ガスの他に亜硫酸ガスを含む排ガスから、炭酸ガスを効果的に分離回収するとともに、燃料として効果的にリサイクルする方法およびシステムを提供することにある。

[課題を解決するための手段]

上記目的を達成するため、本発明の一態様によれば、炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを含む排ガスを、アルカリ土類元素化合物を含む吸収剤と接触させて、該排ガス中に含まれる炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを、アルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩として回収すること

て再利用することができる。

より具体的な態様としては、(1)化石燃料燃焼排ガス中の炭酸ガスをアルカリ土類金属化合物からなる吸収剤を含む吸収液で吸収する吸収工程、(2)吸収工程で生成した吸収剤の炭酸塩および/もしくは亜硫酸塩を分解して炭酸ガスを回収して吸収剤を再生する工程、(3)回収した炭酸ガスを水素で還元してメタン、メタノール等の炭化水素あるいは含酸素炭化水素に変換する還元工程、(4)前記還元工程の生成物を化石燃料の燃焼炉に戻す循環工程よりなることを特徴とする、炭酸ガスの再資源化リサイクル方法が提供される。

また、上記目的を達成するためのシステムとして、本発明のさらに他の態様によれば、炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを含む排ガスを、アルカリ土類元素化合物を含む吸収剤と接触させて、該排ガス中に含まれる炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを、アルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩として回収する手段と、該回収する手段に、吸収剤を供給する吸収剤供給手段と、

回収されるアルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩のうち、アルカリ土類元素の炭酸塩を炭酸ガスとアルカリ土類元素化合物に分解する手段と、分解して得られる炭酸ガスを水素で還元して、構成要素中に水素を少なくとも含む炭化物を生成して再資源化する手段とを備えることを特徴とする炭酸ガス再資源化リサイクルシステムが提供される。

上記炭酸ガスおよび硫酸塩化物ガスを回収する手段は、例えば、少なくとも1の吸収塔を有し、炭酸ガスおよび硫酸塩化物ガスを共通の吸収塔で回収する構成とすることができる。吸収塔は、2以上であってもよい。

本発明のリサイクルシステムにおいて、アルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩とを分離する手段を備えることが好ましい。もっとも、吸収塔自体で分離する構成としてもよい。

上記吸収剤供給手段は、分解して得られるアルカリ土類元素化合物を、吸収剤として再利用することができる。

する。

吸収剤の負荷量は、排ガス中から吸収除去される亜硫酸ガスと炭酸ガスを亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムに転換するに必要な化学量論量にほぼ等しい量とすることが好ましい。

本法により、吸収工程から亜硫酸カルシウム粒子と重炭酸カルシウム溶液とからなるスラリーが得られ、重炭酸塩と亜硫酸塩の分離が著しく容易となる。

上記条件を達成するに当たり、吸収工程出口の吸収液PHが8～10程度となるよう吸収剤供給量を調節することが好ましい。

重炭酸塩および炭酸塩の分解工程および還元工程における熱エネルギーとして、燃焼排ガスの熱をおよび化石燃料燃焼設備に付随して得られる廃熱を利用することができる。

重炭酸塩の分解工程には100℃程度の熱エネルギーが、炭酸塩の分解工程には900℃程度の熱エネルギーが、また、炭酸ガス還元工程においては200～500℃程度の熱エネルギーが必要

上記吸収剤供給手段は、上記吸収塔のアルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩の排出口におけるPHを測定する装置と、この測定値に応じて、吸収剤の供給量を制御する投入制御装置とを有する構成とすることができる。この吸収剤供給手段は、炭酸塩および亜硫酸塩の回収に際し、両者のうち少なくとも一方が固体で存在し得るPHとなるように、吸収剤の供給量を調節することができる。

本発明において、炭酸塩は、炭酸塩と重炭酸塩のいずれであってもよい。

吸収剤としては、アルカリ土類金属の化合物、特に好ましくは、カルシウム化合物を用いることができる。さらに、カルシウム化合物としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウムのうちの少なくとも1種が好ましく用いられる。また、これらを主成分とする、石灰岩等の鉱物を用いることができる。なお、これらの化合物は、スラリー状で使用される。スラリー濃度は、例えば、2から30%、好ましくは、5から15%と

であり、これらに上記の各種廃熱を利用することにより、本発明の効果を高めることができる。

水酸化カルシウムを吸収剤とする場合、吸収剤の負荷量を、排ガス中から吸収除去される亜硫酸ガスと炭酸ガスを亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムに転換するに必要な化学量論量にほぼ等しい量とすることが好ましい。

本法では、水酸化カルシウムの高い炭酸ガスおよび亜硫酸ガスの吸収能に加え、吸収液が炭酸ガスの吸収能力を残した状態で吸収工程から抜き出されるため、特に炭酸ガスの高い吸収能が得られる。

上記条件を達成するに当たり、吸収工程出口の吸収液PHが10.5以上好ましくは12程度となるよう吸収剤供給量を調節する。

吸収工程から得られる亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムの混合スラリーから、亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムを分離し、亜硫酸カルシウムを酸化して石膏とし、炭酸カルシウムは酸化カルシウムと炭酸ガスに分解し、酸化カルシウムは水

和させて水酸化カルシウムとして再び吸収剤として利用することができる。

吸収工程から得られる亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムの混合スラリーを酸化することにより石膏と炭酸カルシウムのスラリーに変換し、しかる後に石膏と炭酸カルシウムを分離し、さらに炭酸カルシウムは酸化カルシウムと炭酸ガスに分解し、酸化カルシウムは水和させて水酸化カルシウムとして再び吸収剤として利用することができる。

本法においては、炭酸カルシウムと石膏を分離するが、両者の粒径差は大きく(石膏の粒径が大)この工程における分離が容易となり、流体サイクロン等の簡単な手段で分離が行なえる利点がある。亜硫酸カルシウムの酸化にあたっては空気酸化のほか、オゾン酸化、過酸化水素による酸化が有効である。

本発明は、吸収塔を2基用い、それぞれ亜硫酸ガス吸収用と炭酸ガス吸収用に専用化し、前者で亜硫酸カルシウムを得、後者で重炭酸カルシウムを得る構成とすることができる。この場合、後工

は、担体を含まなくてもよい。

吸収剤の溶液またはスラリーには、エチレンジアミン四酢酸、クエン酸、ニトリロ三酢酸などの金属錯体を添加することができる。

これらの錯体を添加することにより、窒素酸化物を吸収し、排ガスから窒素酸化物を同時に除去することが可能となる。

本発明は、化石燃料を燃焼し、排ガスが上記吸収塔に送られるボイラを備え、該ボイラは、上記再資源化する手段により生成される炭化物を、燃料の一部として利用するシステムを構築することができる。例えば、火力発電所のシステムに組み込むことができる。

上記炭酸ガスの還元に用いられる水素の発生源として、水電解装置を用いることができる。その電解電力の電源としては、太陽電池が好ましく用いられる。

なお、水素を製造する手段は、この他にも存在するが、同時に炭酸ガスを発生するものは、本発明の趣旨に反するので、好ましくない。

程での亜硫酸塩と重炭酸塩の分離を不要化することができる。また、前者で亜硫酸カルシウムを得、後者で炭酸カルシウムを得て、亜硫酸塩と炭酸塩の分離を不要化するように構成してもよい。

さらに、単一の吸収塔で、排ガスと吸収液を交流接触させ、吸収塔の途中から亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムを得、吸収塔底部から亜硫酸カルシウムと重亜硫酸カルシウムを得る等の、単一の吸収塔で2塔の機能を持たせる構成としてもよい。

前記還元手段は、アルミナ、シリカ、チタニアのうち少なくとも1種を担体成分とし、ニッケル、鉄、銅、クロム、亜鉛、ルテニウム、パラジウムのうち少なくとも1種を活性成分とし、かつ、ランタン、セリウム、イットリウムのうち少なくとも1種を助触媒成分として構成される触媒を用いることが好ましい。

これらの触媒による反応条件としては、反応温度は200～500℃、圧力は1～50atmが好ましい。また、メタノールを製造するときの触媒

本発明の炭酸ガス再資源化リサイクルシステムは、昼間は、太陽電池の出力を用い、夜間は、火力発電所の余剰電力を用いるように、運転することができる。

ここで、発電容量が100万kWの火力発電所を想定して、炭酸ガス再資源化リサイクルシステムの概略モデルの一例を示す。

このような発電所では、炭酸ガスの排出量が、455t/h見込まれ、このうち20%に当たる91t/hを処理するものとする。還元に必要な水素を電解により得るための電力を発生させる太陽電池の受光面積は、エネルギー変換効率10%で、500万m<sup>2</sup>程度あればよい。このような処理を行なうと、再生燃料として、 $4.3 \times 10^4$  kcal(50万kW)が得られる。

#### 【作用】

本発明における作用について、特に吸収剤の作用について以下に説明する。

前記のごとく、炭酸ガス吸収剤として、アルカリ金属塩である炭酸カリウム、炭酸ナトリウムの

水溶液を使用する方法が知られている。この吸収剤は、炭酸ガス、亜硫酸ガスの酸性ガスの良好な吸収剤であるが、亜硫酸ガスを吸収して生成された亜硫酸塩あるいはこれが酸化されて生成された硫酸塩は、炭酸ガス吸収能を持たず、しかも、炭酸ガスを吸収して生成する重炭酸塩とともに水溶液として溶解しているため、重炭酸塩からの分離は容易に行なえない。

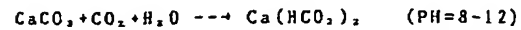
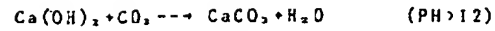
本発明の特徴の一つは、アルカリ土類金属の炭酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩の特性を巧妙に活用し、炭酸塩および／または重炭酸塩と亜硫酸塩および／もしくは硫酸塩との容易な分離を可能とし、炭酸塩および／または重炭酸塩からの吸収剤の再生（濃縮炭酸ガスの生成）を可能としたこと、あるいはこれらを可能とするカルシウム化合物による炭酸ガスの吸収および再生条件を選択したことにある。

水酸化カルシウムは炭酸ガスを吸収するとまず炭酸カルシウムとなる。炭酸カルシウムは、炭酸ガスを吸収して重炭酸カルシウムとなる。

亜硫酸塩と炭酸塩が共存する系においては、 $\text{PH} 10$ 以上で両者はともに炭酸カルシウムと亜硫酸カルシウムなる固体（粒状）であるが、両者は粒径あるいは比重差で分離することができる。 $\text{PH} 8 \sim 10$ では、亜硫酸塩は固体の亜硫酸カルシウムであり、炭酸塩は液体の重炭酸カルシウムであり、両者は容易に分離できる。 $\text{PH} 8$ 以下において、初めて、溶液である重炭酸カルシウムと重亜硫酸カルシウムが共存し、分離が困難となる。

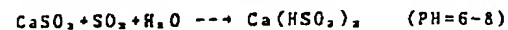
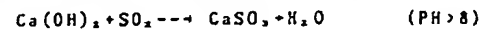
従って、アルカリ土類金属化合物、特に、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等のカルシウム化合物スラリーで亜硫酸ガスと炭酸ガスを同時吸収した場合、亜硫酸ガスに起因するカルシウム塩と炭酸ガスに起因するカルシウム塩とを分離できる。炭酸ガスに起因するカルシウム塩は、分解して高濃度の炭酸ガスを回収するとともに、吸収剤として再生できる。

本発明を構成する吸収工程は、以上のようなアルカリ土類金属化合物、特に、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等のカルシウム化合物自身の炭酸



$\text{PH} = 8 \sim 12$ では炭酸カルシウムと重炭酸カルシウムが共存し、 $\text{PH} = 8$ 以下では重炭酸カルシウムのみが存在する。炭酸カルシウムは、その溶解度が極めて小さいので、大部分は固体として存在する。一方、重炭酸カルシウムは、その溶解度が高いので、溶液として存在する。従って、両者の分離は、容易である。

燃焼排ガス中に共存する亜硫酸ガスもカルシウム塩とほぼ同様に反応する。すなわち、



$\text{PH} = 6 \sim 8$ では亜硫酸カルシウムと重亜硫酸カルシウムが共存し、 $\text{PH} = 6$ 以下では重亜硫酸カルシウムのみが存在する。亜硫酸カルシウムの溶解度は極めて小さいので、大部分は固体として存在するが、重亜硫酸カルシウムは溶解度が高いので溶液として存在する。従って、両者の分離も容易である。

ガスおよび亜硫酸ガスに対する性質を考慮して、構成されたものである。

(以下余白)



## 〔実施例〕

本発明をボイラ燃焼排ガスからの炭酸ガスの分離回収による再資源化に適用した場合を例に、詳細に説明する。

## (実施例1)

第1図は、本発明の一実施例を示す炭酸ガスリサイクルシステムの装置構成を示すブロック図である。

本実施例は、石炭、石油等の、構成分に少なくとも炭素を含む燃料である化石燃料1を燃焼させてボイラ2と、このボイラ2の燃焼排ガスについて、脱硝処理を行なうと共に、脱硫および脱炭の各処理を行なう排ガス処理部と、脱炭処理により分離された炭酸ガスを還元する還元処理部とを備えている。なお、このような構成は、各処理部の構成に相違はあるが、基本的には、以下の他の実施例についても共通である。従って、共通する事項についての説明は、可能な可ざり重複しないこととする。

排ガス処理部は、 $\text{NO}_x$ 除去処理を行なう脱硝

給するポンプと、上記混合機の制御およびポンプの制御を行なう制御部とを有する。

吸収塔10には、内部の吸収液を循環させるためのポンプ等の循環装置(図示せず)が、必要に応じて設けられている。また、吸収液を外部に排出するための、ポンプ等が必要に応じて設けられる。

還元処理部は、上記分解槽15で得られた炭酸ガスを水素によりメタン等の燃料に還元処理する還元塔4と、上記還元処理の用いられる水素を生成する水電解槽5と、水電解槽5に対して直流電力を供給する電源として機能する太陽電池6とを備える。還元塔4には、触媒が投入されている。すなわち、アルミナを担体成分とし、ニッケルを活性成分とし、ランタンを助触媒成分とする触媒が投入される。

本実施例では、排ガス処理部で炭酸ガスの分離の際に得られる炭酸カルシウムは、吸収塔10に送られて、再利用される。また、還元処理部で得られるメタン等は、ボイラ2に送られて、再利用

装置3と、 $\text{SO}_x$ 、特に、 $\text{SO}_2$ の吸収および炭酸ガスの吸収を行なう手段として機能する吸収塔10と、吸収塔10において得られる固体成分(亜硫酸カルシウム)と液体成分(重炭酸カルシウム)とを分離する手段として機能する固液分離槽12と、亜硫酸カルシウムを酸化させて石膏を得る酸化槽13と、得られた石膏の脱水処理を行なう脱水槽14と、重炭酸カルシウムを分解して炭酸ガスを得る手段として機能する分解槽15とを備える。

また、この排ガス処理部は、吸収剤を供給する手段として、吸収塔10から排出される吸収液のPHを計測するPH測定装置21と、このPH測定装置21により測定された吸収液のPHに応じて、吸収塔10への炭酸カルシウムの投入を制御する投入制御装置22とを備える。投入制御装置22は、いずれも図示していないが、補給用の炭酸カルシウムのスラリと、後述する還元処理部からのリサイクル炭酸カルシウムのスラリとを混合する混合機と、混合したスラリを吸収塔10に供

される。

次に、本実施例装置の各部の作用について、説明する。

化石燃料1をボイラ2で燃焼させて生成した燃焼排ガスを必要に応じて脱硝装置3で処理して得られた亜硫酸ガスと炭酸ガスを含む排ガスが吸収塔10に導く。吸収塔10において、吸収剤としての炭酸カルシウムスラリと排ガスを接触させ、亜硫酸ガスと炭酸ガスを吸収剤に吸収させる。両ガスの除去された排ガスは、吸収塔10外へ排出される。

吸収塔10では、吸収剤の負荷量を調節することにより、亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムを含む吸収液(スラリ)を得る。負荷量の調節は、排ガス中から吸収除去されるべき亜硫酸ガスと炭酸ガスとを亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムとに転換するのに必要な化学量論上の量にほぼ等しい量の吸収剤を、排ガスと接触させるように調節する。実用的には、PH測定装置21により吸収液のPHを測定し、この測定結果に基づいて、投

入制御装置22により、吸収液PHが8程度となるよう吸収剤供給量を調節する。

吸収液は、固液分離槽12において固体の亜硫酸カルシウムと溶液の重炭酸カルシウムに分離する。亜硫酸カルシウムは、酸化槽13において、空気等により石膏に酸化し、脱水槽14における脱水操作を経て系外へ排出する。

一方、重炭酸カルシウム溶液は、分解槽15に導き、炭酸ガスと炭酸カルシウムに分解する。分解は、溶液を加熱することにより行ない、生成炭酸カルシウムは、再び吸収剤として、新たに供給される炭酸カルシウムとともに吸収塔10に送られる。加熱分解には、100℃程度の温度が必要で、その熱源は、排ガスに求めることができる。

また、重炭酸カルシウムの分解は、必要に応じ、石膏生成母液を投入することにより行なう。この場合、炭酸ガスとともに石膏が生成する。石膏は、炭酸カルシウムとともに、吸収塔に供給し、前記の亜硫酸カルシウムの酸化で生成する石膏とともに系外へ導く。

よび17で得られる炭酸ガスは、還元塔4に導かれる。

次に、本実施例装置の各部の作用について、説明する。

第2図において、亜硫酸ガスと炭酸ガスを含む排ガスは、吸収塔10において、吸収剤としての水酸化カルシウムスラリーと接触し、亜硫酸ガスと炭酸ガスが除去される。実施例1と同様に、吸収剤の負荷量を調節することにより、吸収塔10から亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムを含む吸収液（スラリー）を得る。すなわち、排ガス中から吸収除去される亜硫酸ガスと炭酸ガスを亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムに転換するのに必要な化学量論量にほぼ等しい量の吸収剤を排ガスと接触させるように調節する。実用的には、PH測定装置21により吸収液のPHを測定し、投入制御装置22により、吸収液PHが8程度となるよう、吸収剤供給量を調節する。

さらに、同様に、吸収液は、固液分離12において、固体の亜硫酸カルシウムと溶液の重炭酸

分解槽15で生成した高濃度の炭酸ガスは、還元塔4に導き、例えば、太陽電池6の電力を使用して水電解5で水電解により得た水素により、メタン、メタノール等に還元する。還元生成物は、ボイラ燃料として利用する。

(実施例2)

第2図は、本発明の他の実施例を示す炭酸ガスリサイクルシステムの装置構成を示すブロック図である。

本実施例では、排ガス処理部において、吸収剤に水酸化カルシウムを用いること等で実施例1と異なる。すなわち、本実施例は、排ガス処理部において、分解槽15の後段に、該分解槽15で生成される炭酸カルシウムを脱水処理する脱水機16と、脱水された炭酸カルシウムを加熱分解して炭酸ガスと酸化カルシウムを得る分解槽17と、該分解槽17で生成される酸化カルシウムを脱水機16で得られる水を用いて水和させて水酸化カルシウムを生成する水和槽18とを、実施例1の装置に付加して構成される。なお、分解槽15お

カルシウムに分離する。亜硫酸カルシウムは、酸化槽13において空気等により石膏に酸化し、脱水槽14で脱水して系外へ排出する。重炭酸カルシウム溶液は、分解槽15に導き炭酸ガスと炭酸カルシウムに熱分解し、また、必要に応じ、石膏生成母液を投入し、炭酸ガスと石膏に分解する。

以上までは、消石灰を吸収剤に使用する以外実施例1と同じである。

本実施例においては、分解工程において生成した炭酸カルシウムを脱水機16において脱水し、続いて分解槽17で炭酸ガスと酸化カルシウムに加熱分解する。酸化カルシウムは、水和槽18で脱水槽16で得られた水と水和させて水酸化カルシウムとし、系に補給される水酸化カルシウムとともに吸収塔に供給する。

生成炭酸ガスは、重炭酸カルシウムの分解で生成した炭酸ガスとともに、還元塔4に導き、実施例1と同様に還元しリサイクルする。

本実施例においては、炭酸カルシウムの分解に900℃程度の高温を必要とするが、水酸化カル

シウムの炭酸ガスおよび亜硫酸ガスの吸収能は、炭酸カルシウムより高く、吸収塔10の小型化、吸収液の吸収塔内循環速度の低減（循環ポンプ動力の低減）が可能となる利点がある。

#### （実施例3）

第3回は、本発明のさらに他の実施例を示す炭酸ガスリサイクルシステムの装置構成を示すブロック図である。本実施例では、吸収塔10で亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムを得る点で実施例2と異なる。すなわち、本実施例は、上記実施例2における分解槽15を省略して、吸収塔10から排出される炭酸カルシウムを脱水槽16に供給すると共に、炭酸ガスは、分解槽17で分離される構成となっている。

次に、本実施例装置の各部の作用について、説明する。

第3回において、亜硫酸ガスと炭酸ガスを含む排ガスは、吸収塔10において吸収剤としての水酸化カルシウムスラリーと接触させ、亜硫酸ガスと炭酸ガスを除去する。ここで、実施例1と同様の

酸化カルシウムは、水和槽18で脱水槽16で得られた水と水和させた水酸化カルシウムとし、系に補給される水酸化カルシウムとともに吸収塔10に補給する。

生成炭酸ガスは、還元塔4に導き、実施例1と同様に還元して、リサイクルする。

本実施例においては、炭酸カルシウムの分解に900℃程度の高温を必要とするが、水酸化カルシウムの高い炭酸ガスおよび亜硫酸ガスの吸収能に加え、吸収液が炭酸ガスの吸収能力を残した状態で吸収塔から抜き出されるため、特に、炭酸ガスの高い吸収能が得られる。従って、吸収塔の小型化、吸収液の吸収塔内循環速度の低減（循環ポンプ動力の低減）が可能となる利点がある。

#### （実施例4）

第4回は、本発明のさらに他の実施例を示す炭酸ガスリサイクルシステムの装置構成を示すブロック図である。

本実施例は実施例3の変形例である。本実施例は、第4回において、吸収塔10から亜硫酸カル

手法により、吸収剤の負荷量を調節して、吸収塔10から亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムを含む吸収液（スラリー）を得る。すなわち、排ガス中から吸収除去される亜硫酸ガスと炭酸ガスを亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムに転換するに必要な化学量論量にはほぼ等しい量の吸収剤を排ガスと接触させるように調節する。実用的には、PH測定装置21により吸収液のPHを測定し、投入制御装置22により、吸収液PHが10.5以上、好ましくは12程度となるよう吸収剤供給量を調節する。

吸収液は、分離槽12において亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムに分離される。亜硫酸カルシウムは、酸化槽13において空気等により石膏に酸化し、脱水槽14において脱水した後、系外へ排出する。炭酸カルシウムは、脱水槽16で脱水した後、分解槽17で炭酸ガスと酸化カルシウムに加熱分解する。また、必要に応じ石膏生成母液を投入することにより、炭酸ガスと石膏に分解する。

シウムと炭酸カルシウムを含む吸収液（スラリー）を得るまでは、第3回に示す実施例3と同じである。

すなわち、本実施例においては、酸化槽13を固液分離槽12の前段に配置して、亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムを含む吸収液を酸化して石膏と炭酸カルシウムとした後、両者を分離し炭酸カルシウムを分解する点が実施例3と異なる。

次に、本実施例の各部の動作について説明する。

本実施例においては、吸収塔10からの亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムを含む吸収液（スラリー）を酸化槽13において酸化し、石膏と炭酸カルシウムとし、続いて、分離槽12において両者を分離する。石膏は、脱水槽14において脱水した後系外へ排出する。炭酸カルシウムは、脱水槽16で脱水した後、分解槽17で炭酸ガスと酸化カルシウムに加熱分解する。また、必要に応じ石膏生成母液を投入することにより、炭酸ガスと石膏に分解する。

酸化カルシウムは、水和槽18で脱水槽16で

得られた水と水和し水酸化カルシウムとなり、系に補給される水酸化カルシウムとともに吸収塔10に供給する。

生成炭酸ガスは、還元塔4に導き、実施例1と同様に還元し、リサイクルする。

本実施例においては、分離槽12において炭酸カルシウムと石膏を分離するが、両者の粒径差は大きく(石膏の粒径が大)、この工程における分離が、亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムを分離する実施例3に比べ容易になる。

#### (実施例5)

第5図は、本発明のさらに他の実施例を示す炭酸ガスリサイクルシステムの装置構成を示すブロック図である。

本実施例は、吸収塔を2基用い、それぞれ亜硫酸ガス吸収用と炭酸ガス吸収用に専用化することにより、前記各実施例における亜硫酸塩と炭酸塩の分離を不要化した例である。すなわち、本実施例は、排ガス処理部において、脱硫を行なう吸収塔10と、脱炭を行なう吸収塔11とを備え、吸

収塔10の後段には、酸化槽13および脱水槽14が配置され、吸収塔11の後段には、分解槽15が配置され、上記他の実施例では設けられていた固液分離槽12が省略される。また、PH測定装置21および投入制御装置が、吸収塔10、11にそれぞれ設けられる。なお、他の構成については、実施例1と同様である。

次に、本実施例装置の各部の作用について、説明する。

第5図において、吸収塔10で、排ガスを、まず炭酸カルシウムあるいは水酸化カルシウムのスラリーと接触させ亜硫酸カルシウムを得る。排ガスを、続いて、吸収塔11で炭酸カルシウムスラリーと接触させ、重炭酸カルシウム溶液を得る。

ここで、吸収剤の負荷量を調節することにより、両吸収塔10、11でこれらの物質を選択的に得るのは前記各実施例の場合と同様である。

吸収塔11からの亜硫酸カルシウムは、酸化槽13における酸化、分離槽14における脱水を経て、系外へ排出する。

炭酸カルシウムは、分解槽15で炭酸カルシウムと炭酸ガスに分解し、炭酸カルシウムは吸収塔11にリサイクルし、炭酸ガスは還元塔4に供給する。

#### (実施例6)

第6図は、本発明のさらに他の実施例を示す炭酸ガスリサイクルシステムの装置構成のブロック図である。

本実施例は実施例5の変形例である。本実施例は吸収塔を2基用い、それぞれ亜硫酸ガス吸収用と炭酸ガス吸収用に専用化し、前者で亜硫酸カルシウムを得、後者で炭酸カルシウムを得て、亜硫酸塩と炭酸塩の分離を不要化した例である。すなわち、本実施例は、上記実施例5において、分解槽15に代えて、実施例3のように、脱水機16、分解槽17および水和槽18を配置したものである。

次に、本実施例装置の各部の作用について、説明する。

第6図において、吸収塔10で、排ガスを、ま

ず炭酸カルシウムあるいは水酸化カルシウムのスラリーと接触させ、亜硫酸カルシウムを得る。排ガスを、続いて、吸収塔11で水酸化カルシウムスラリーと接触させ、炭酸カルシウム溶液を得る。

ここで、吸収剤の負荷量を調節することにより、両吸収塔10、11でこれらの物質を選択的に得るのは、前記各実施例の場合と同様である。

吸収塔11からの炭酸カルシウムは、酸化槽13における酸化、分離槽14における脱水を経て、系外へ排出する。

炭酸カルシウムは、脱水機16で脱水した後、分解槽17で炭酸ガスと酸化カルシウムとに加熱分解する。酸化カルシウムは、水和槽18で脱水槽16で得られた水と水和して、水酸化カルシウムとし、系に補給される水酸化カルシウムとともに吸収塔にリサイクルする。一方、炭酸ガスは、還元塔4に供給する。

#### (実施例7)

第7図は、本発明のさらに他の実施例を示す炭酸ガスリサイクルシステムの装置構成を示すブ

ック図である。

本実施例は、前記実施例5および6における2塔の吸収塔の機能を1塔に持たせたものである。すなわち、本実施例の排ガス処理部は、中間部と底部とからスラリを抜き出せる構造を有する吸収塔10を備え、固液分離槽12が吸収塔10の中間部からのスラリを受け入れるように構成され、酸化槽13が上記吸収塔10の底部および固液分離槽12とからの亜硫酸カルシウムおよび重亜硫酸カルシウムを酸化するよう構成される。

次に、本実施例装置の各部の作用について、説明する。

吸収塔10において塔上部から炭酸カルシウムスラリを供給、塔下部から排ガスを導入、吸収剤と排ガスを交流接触させる。吸収塔10の中段からPH8程度の亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムとを含むスラリを抜き出し、分離槽12へ導く。分離槽12では、亜硫酸カルシウムと重炭酸カルシウムを分離し、亜硫酸カルシウムは、塔底から抜き出した亜硫酸カルシウムおよび重亜硫酸

ラ2へ供給し、さらに12.7vol%のメタン、47.0vol%の水素、10.6vol%の炭酸ガスを含む還元塔4からのリサイクルガス18.3Nm<sup>3</sup>/hを同時にボイラ2へ供給して燃焼させたところ、12.9vol%の炭酸ガス、0.24vol%の亜硫酸ガスを含む311Nm<sup>3</sup>/hの排ガスが発生した。このガスを脱硝装置3を経て吸収塔10の底部へ導いた。

吸収塔10内には、開口率40%の多孔板を10段設置した。上部からは、分解槽15からリサイクルされる炭酸カルシウム6.4wt%を含むリサイクルスラリ20.0kg/hと、10.0wt%の炭酸カルシウムを含む補給スラリとを混合して供給し、排ガスと交流で接触させた。吸収塔底部のスラリ滞留ゾーンにPH測定装置21を設置してスラリのPHを測定し、その出力を、上記投入制御装置21に送り、補給スラリ供給用のポンプと連動させて滞留ゾーンのスラリのPHが8.1以上となるように制御したところ、補給スラリの供給量は0.31kg/hであった。

カルシウムとともに酸化槽13で石膏に酸化する。重炭酸カルシウムは、分解槽15で炭酸カルシウムと炭酸ガスに分解する。

また、重炭酸カルシウムの分解は、必要に応じ石膏生成母液を投入することにより行なう。この場合、炭酸ガスとともに石膏が生成する。石膏は、炭酸カルシウムとともに吸収塔10に供給し、前記の亜硫酸カルシウムの酸化で生成する石膏とともに系外へ導く。分解槽15で生成した炭酸カルシウムは、系に補給される炭酸カルシウムとともに吸収塔にリサイクルし、炭酸ガスは還元塔4に供給する。

(運転例)

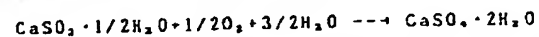
次に、本発明の運転について、実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。なお、ここでは、第1図に示す実施例1についての運転実験例を示す。他の実施例についても、ほぼ同様に行なうことができる。

<実験例>

化石燃料1として29.0kg/hの石炭をボイ

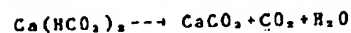
このような吸収塔10の運転条件において、4.5Nm<sup>3</sup>/hの炭酸ガスおよび0.066Nm<sup>3</sup>/hの亜硫酸ガスが吸収され、316Nm<sup>3</sup>/hの排ガスが煙突から排出された。吸収塔10の底部からは、PH8.1のスラリを328kg/hで抜き出し、固液分離槽12へ導いた。

固液分離槽12の上部から重炭酸カルシウム9.9wt%を含む溶液を328kg/hで抜き出し分解槽15へ導いた。一方、固液分離槽12の底部からは64.8wt%の亜硫酸カルシウムを含むスラリを0.50kg/hで抜き出し、酸化槽13へ導いた。ここでスラリに空気を吹き込んで酸化し、硫酸カルシウム(石膏)を得た。



石膏は、次の脱水槽14の底部から0.51kg/hで抜き出して分離した。

分解槽15では、脱硝装置3の前段から導いた約350℃の排ガスの熱により重炭酸カルシウムを分解して4.5Nm<sup>3</sup>/hの炭酸ガスを回収した。



その炭酸ガスは、出力100kWの太陽電池19で発電した電気により水電解5で製造した $17.9\text{Nm}^3/\text{h}$ の水素とともに還元塔4へ導かれ、ニッケル、ランタン、アルミナからなる3kgの触媒に接触させて、炭酸ガスをメタンへ変換した。この時、メタン12.7vol%、水素47.0vol%、炭酸ガス10.6vol%を含む $18.3\text{Nm}^3/\text{h}$ のガスが得られた。

このガスは、ボイラ2へ循環して、石炭とともに燃焼させた。このとき、発電機の出力は100kWであり、煙突からは $316\text{Nm}^3/\text{h}$ の排ガスが排出され、その中の炭酸ガスは $35.6\text{Nm}^3/\text{h}$ であった。

#### <比較例>

分離槽12、分解槽15、水電解槽5、太陽電池6、還元塔4を設置しない従来の火力発電システムにより100kWの発電を行なったところ、石炭の必要量は $32.2\text{kg}/\text{h}$ であり、煙突からの排ガス量は $282\text{Nm}^3/\text{h}$ であり、その中の炭酸ガス量は $39.5\text{Nm}^3/\text{h}$ であった。すなわち、実施例と

比較して石炭の必要量、炭酸ガス排出量ともに11%増大した。

上記各実施例では、還元処理部のエネルギー源として、太陽電池を用いるが、本発明は、これに限定されるものではない。例えば、昼間は、太陽電池、夜間は、火力発電所の余剰電力を用いる構成としてもよい。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、既存の火力発電システムを生かし、かつ無尽蔵でクリーンな太陽エネルギーを利用して炭酸ガスの排出量を削減できるので、地球温暖化問題に対する基本的対応策となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の典型的な実施例の装置構成を示すブロック図、第2～7図は本発明の他の実施態様用装置構成を示すブロック図である。

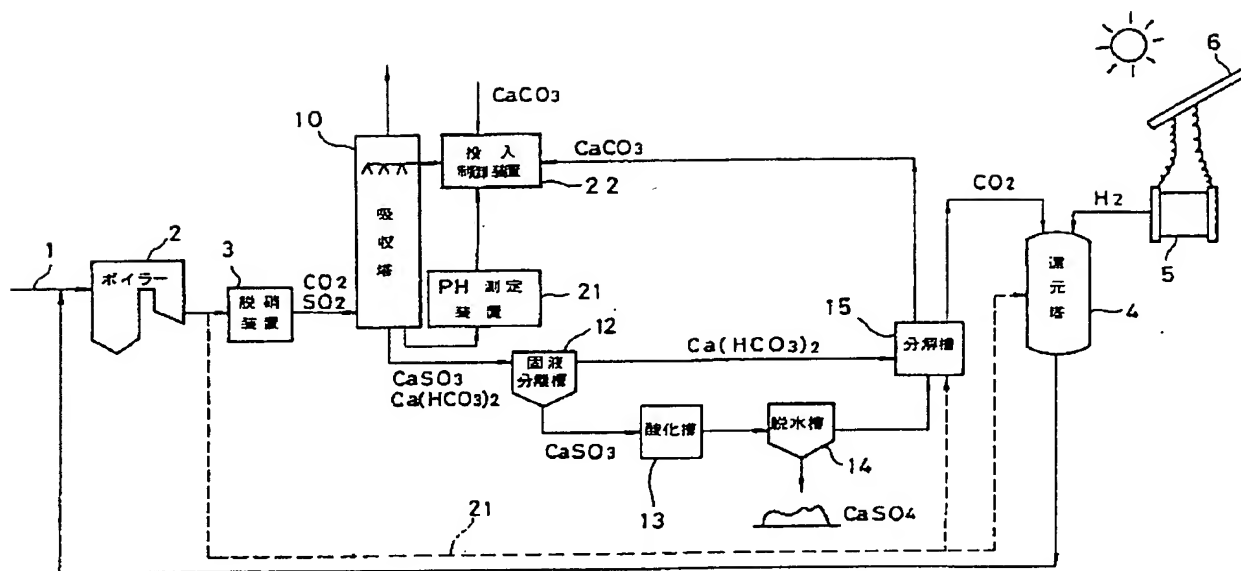
1…化石燃料、2…ボイラ、3…脱硝装置、4…還元塔、5…水電解槽、6…太陽電池、7…重亜硫酸カルシウム、10…吸収塔、11…吸収塔、

12…分離槽、13…酸化槽、14…脱水槽、  
15…分解槽、16…脱水槽、17…分解槽、  
18…水和槽、21…熱移動ライン。

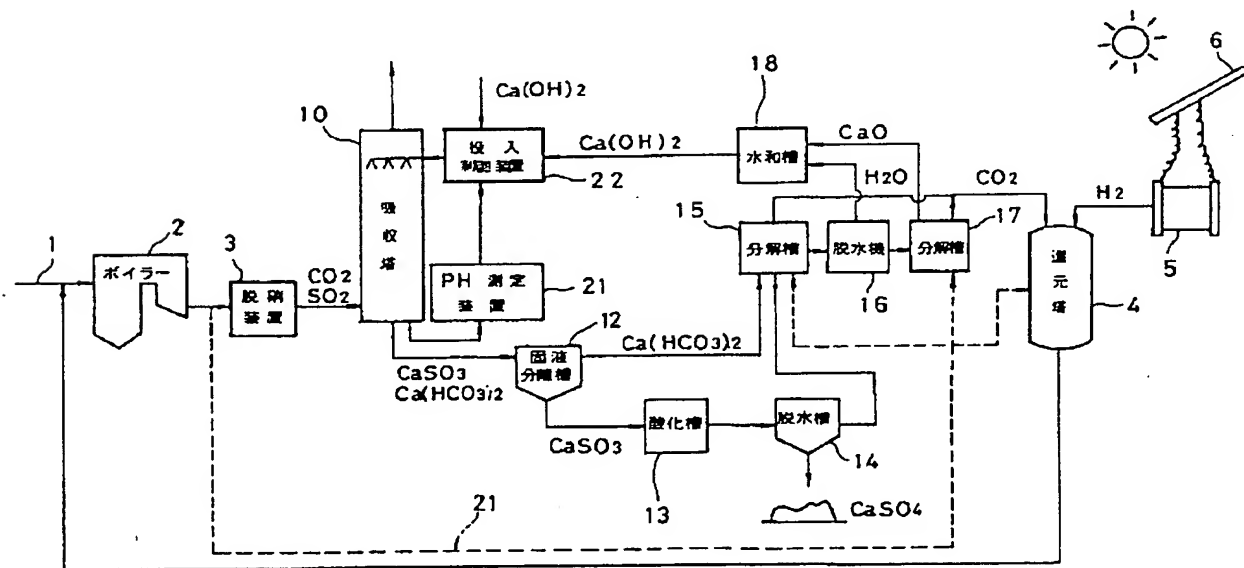
出願人 株式会社 日立製作所

代理人 弁護士 富田 和子

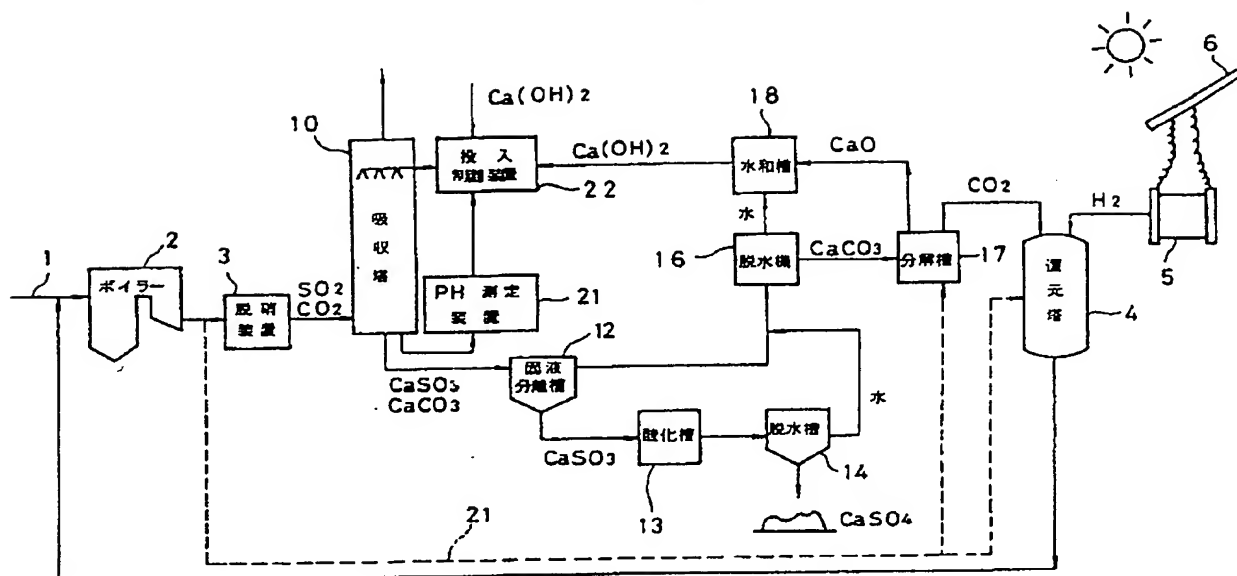
第 1 図



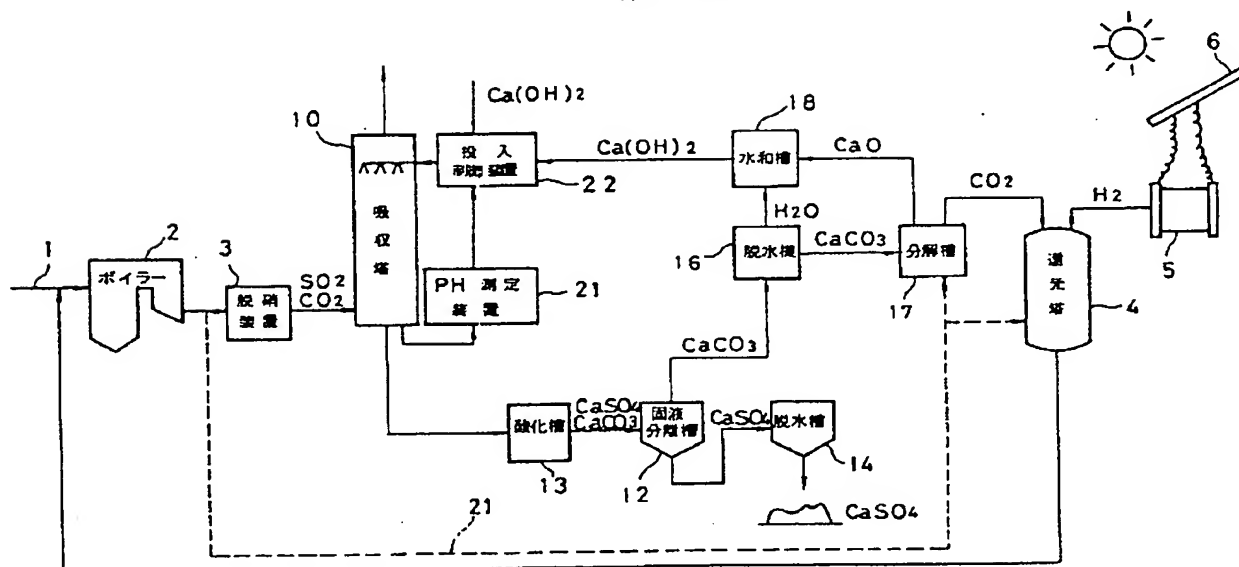
第 2 図



第 3 図

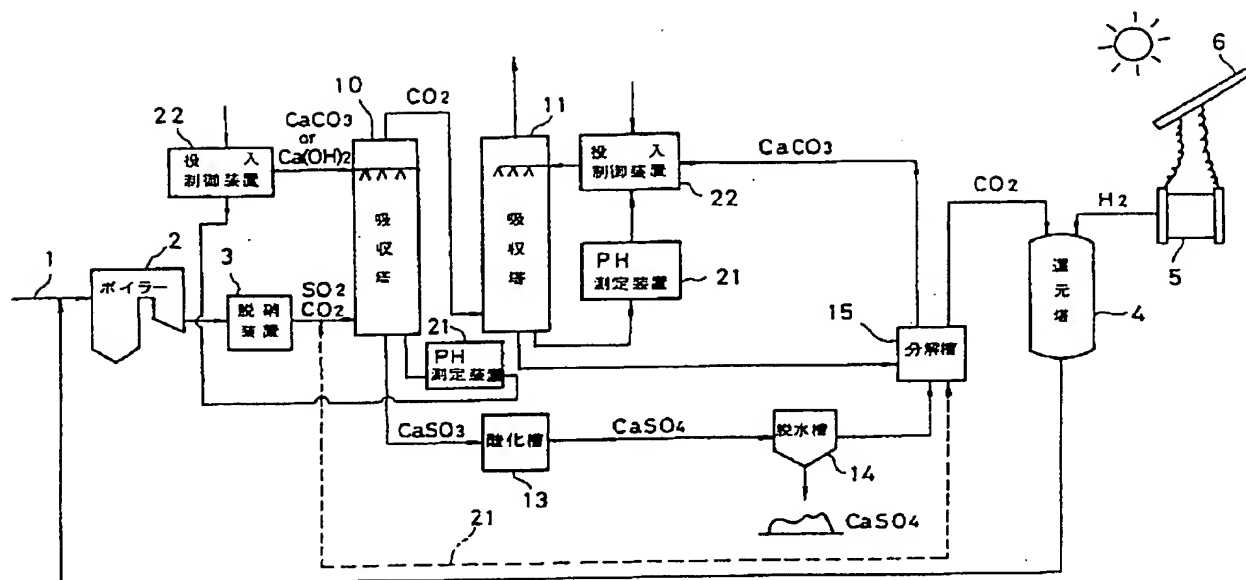


第 4 図

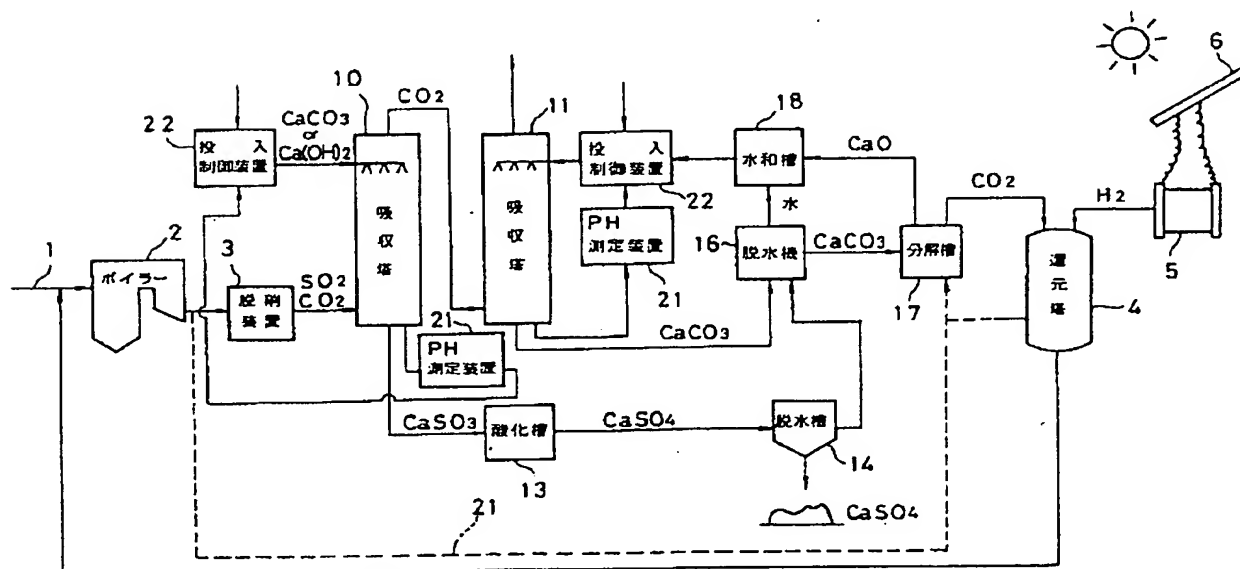




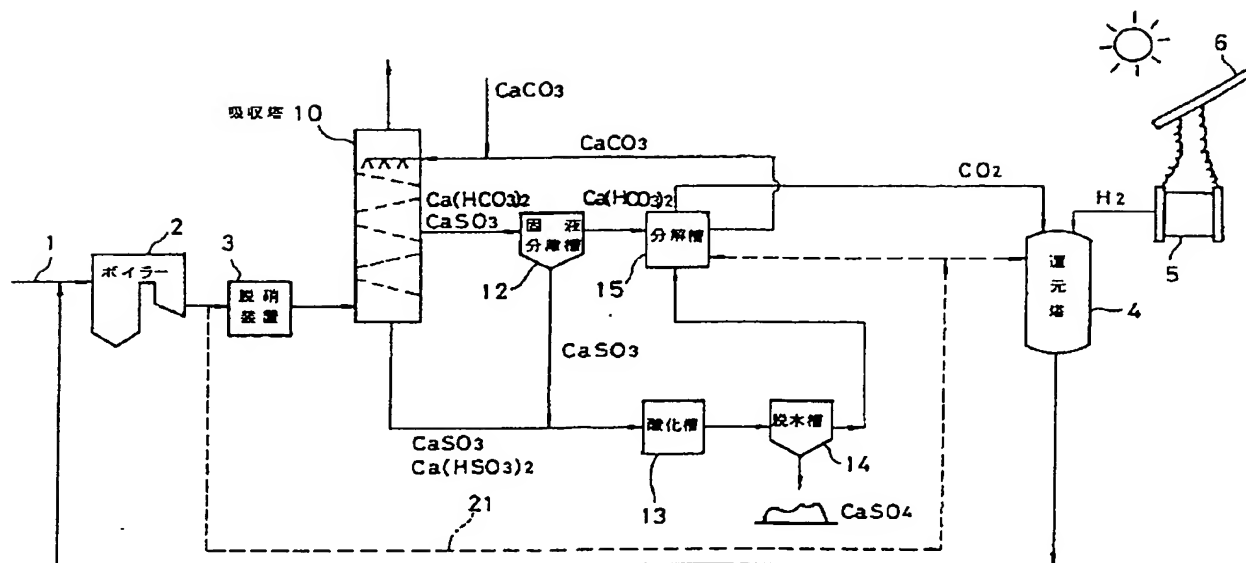
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

B 01 J 19/00  
C 01 B 31/20  
C 10 L 3/06

識別記号

A 6345-4G  
B 6345-4G

庁内整理番号

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第1区分  
 【発行日】平成11年(1999)4月20日

【公開番号】特開平4-190831  
 【公開日】平成4年(1992)7月9日  
 【年通号数】公開特許公報4-1909  
 【出願番号】特願平2-318443  
 【国際特許分類第6版】

B01D 53/50  
 53/62  
 53/77  
 B01J 19/00  
 C01B 31/20  
 C10L 3/06

【F I】

B01D 53/34 125 E  
 B01J 19/00 A  
 C01B 31/20 B  
 B01D 53/34 135 Z  
 C10L 3/00 A

特許庁長官 殿

(平成 9 年 9 月 9 日)

- 特許庁長官 殿
1. 事件の表示 平成2年 特許願 第318443号
2. 補正をする者  
 事件との関係 特許出願人  
 名 称 (510)株式会社 日立 製作 所
3. 代 理 人  
 住 所 〒220  
 神奈川県横浜市西区北幸2丁目9番10号  
 横浜HSビル7階  
 電 話 045-318-3711内  
 氏 名 (8717) 弁護士 宮 田 和 子
4. 補正対象書類名 明 細 書
5. 補正の対象項目名 特許請求の範囲、発明の詳細な説明

6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 明細書第13頁8行目、同第16頁3行目、同第16頁8行目、同第17頁11行目、同第18頁14行目、同第24頁1行目、同第24頁2行目、同第24頁3行目、同第24頁4行目、同第24頁12行目、同第24頁13行目、同第24頁14行目、同第24頁15行目、同第25頁2行目、同第25頁5行目、同第25頁7行目、同第28頁13行目(三箇所)、同第28頁14行目、同第30頁19行目、同第30頁20行、同第31頁1行、同第33頁15行、同第33頁16行、同第33頁17行、同第36頁7行、同第36頁8行、同第36頁9行、同第40頁4行、同第43頁16行、同第45頁15行、同第45頁16行、同第45頁18行、同第46頁6行のそれぞれに「PH」とあるを「DH」と補正する。

## 特許請求の範囲

1. 炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを含有排ガスを、アルカリ土類元素化合物を含む吸収剤と接触させて、該排ガス中に含まれる炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを、アルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩として回収することを特徴とする排ガス処理方法。
2. 炭酸塩および亜硫酸塩の回収に際し、両者のうち一方が固体で存在し得る pH となるように、吸収剤の供給量を調節する。請求項 1 記載の排ガス処理方法。
3. アルカリ土類元素の炭酸塩を亜硫酸塩と分離し、得られた炭酸塩を、炭酸ガスとアルカリ土類元素化合物とに分解して、炭酸ガスを回収すると共に、アルカリ土類元素化合物を上記吸収剤に再生する請求項 2 記載の排ガス処理方法。
4. 請求項 3 記載の排ガス処理方法によって得られた炭酸ガスを、水で還元して、構成要素中に水を少なくとも含む炭化物を生成して再資源化することを特徴とする炭酸ガス再資源化方法。
5. 吸収剤として炭酸カルシウムを用い、該炭酸カルシウムは、排ガス中の硫黄酸化物を亜硫酸カルシウムに転換すると共に、炭酸ガスを亜硫酸カルシウムに転換するに必要な化学量論量にほぼ等しい量が供給され、亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムの割合スラリを得る。請求項 2 記載の排ガス処理方法。
6. 吸収剤として水酸化カルシウムを用い、該水酸化カルシウムは、排ガス中の硫黄酸化物を亜硫酸カルシウムに転換すると共に、炭酸ガスを炭酸カルシウムに転換するに必要な化学量論量にほぼ等しい量が供給され、亜硫酸カルシウムと炭酸カルシウムの割合スラリを得る。請求項 2 記載の排ガス処理方法。
7. 炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを含有排ガスを、アルカリ土類元素化合物を含む吸収剤と接触させて、該排ガス中に含まれる炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを、アルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩として回収する手段と、該回収する手段に、吸収剤を供給する吸収剤供給手段と、回収さ

れるアルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩のうち、アルカリ土類元素の炭酸塩を炭酸ガスとアルカリ土類元素化合物に分解する手段と、分解して得られる炭酸ガスを水で還元して、構成要素中に水を少なくとも含む炭化物を生成して再資源化する手段とを備えることを特徴とする炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。

8. 上記炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを回収する手段は、少なくとも 1 の吸収剤を有し、炭酸ガスおよび硫黄酸化物ガスを共通の吸収塔で回収するものである。請求項 7 記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。
9. アルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩とを分離する手段を備える。請求項 8 記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。
10. 化石燃料を燃焼し、その燃焼排ガスが上記吸収塔に送られるボイラを備え、該ボイラは、上記再資源化する手段により生成される炭化物を、燃料の一部として利用する。請求項 8 または 9 記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。
11. 上記吸収剤供給手段は、上記吸収剤のアルカリ土類元素の炭酸塩とアルカリ土類元素の亜硫酸塩の排出口における pH を測定する装置と、この測定値に応じて、吸収剤の供給量を制御する投入制御装置とを有する。請求項 7、8、9 または 10 記載の炭酸ガス再資源化リサイクルシステム。